



UE de BIOCHIMIE 1

Les LIPIDES

Marc de Tapia
INSERM U-692
Signalisations Moléculaires et Neurodégénérescence



LIPIDES

« lipos »

(graisse en grec)

Caractérisés par leur solubilité dans l'eau

Solubilité nulle ou faible dans l'eau

Solubilité élevée dans les solvants organiques non polaires

Les lipides peuvent être classés suivant leurs Etats physiques à température ambiante
(Huiles, beurres, graisses et cires)

Molécule complètement apolaire

Molécule amphiphile (ou amphipathique)
Tête polaire et Chaîne apolaire

Composition et Classification

LIPIDES SIMPLES

Acides Gras

Glycérides

LIPIDES COMPLEXES

Glycérophospholipides

Glycéroglycolipides

Sphingolipides

STEROIDES

Cholestérol



LIPIDES VRAIS

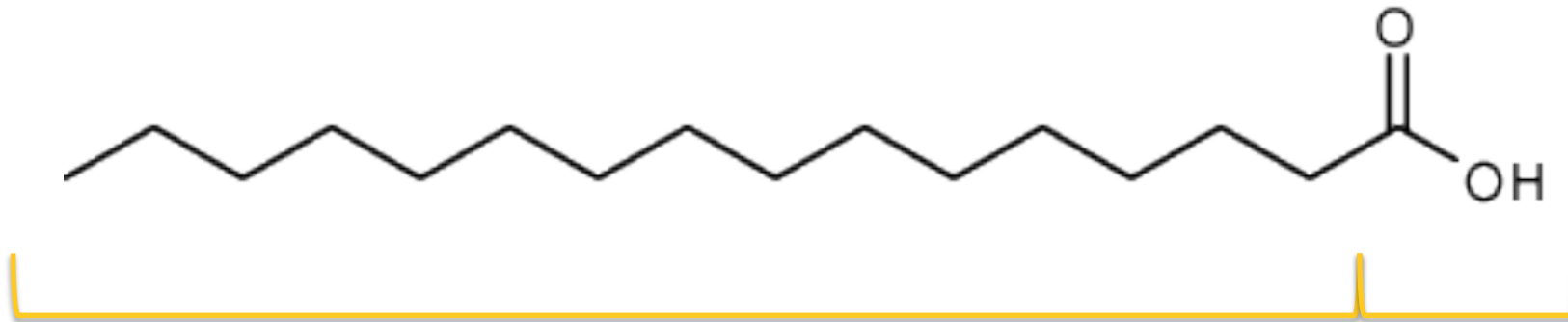
COMPOSES
A CARACTERE LIPIDIQUE

LES ACIDES GRAS

Monoacide linéaire à nombre pair d'atomes de carbone

Acide carboxylique (carbone à double liaison oxygène et un groupement hydroxyle OH)

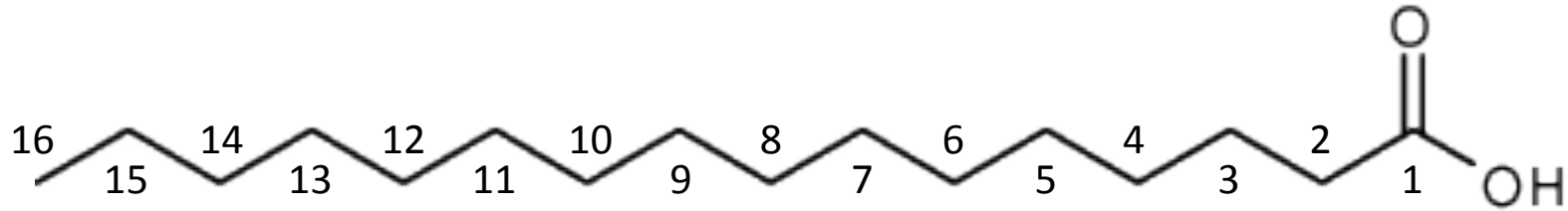
Chaîne aliphatique présentant des carbones saturés ou insaturés en Hydrogène)



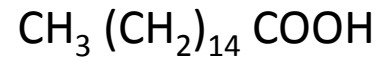
Chaîne carbonée apolaire
hydrophobe

Groupe carboxylique polaire
hydrophile

nombre de carbone : La nomenclature



Acide gras en C16



Acide n-Hexadécanoïque ou Acide palmitique

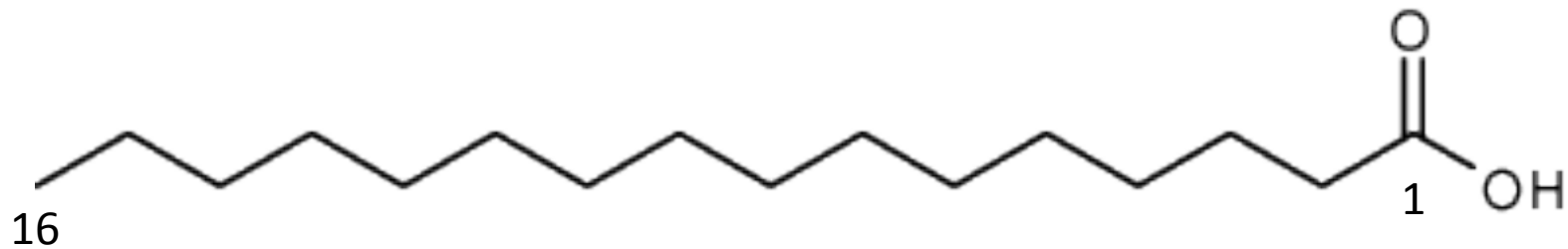
Les Acides Gras (AG) sont caractérisés par le Nombre d'atomes de carbones de la chaîne aliphatique

longueur relative	nC	nom systématique	nom courant de l'acide	
chaîne courte	4	n-butanoïque	butyrique	<i>beurre</i>
	6	n-hexanoïque	caproïque	<i>lait de chèvre</i>
	8	n-octanoïque	caprylique	...
	10	n-décanoïque	caprique	...
chaîne moyenne	12	n-dodécanoïque	laurique (laurier)	<i>huile, graisses</i>
	14	n-tétradécanoïque	myristique (muscade)	<i>animales et</i>
	16	n-hexadécanoïque	palmitique (palmier)	<i>végétales</i>
	18	n-octadécanoïque	stéarique (suif)	
chaîne longue	20	n-icosanoïque	arachidique	<i>graines</i>
	22	n-docosanoïque	béhénique	
	24	n-tétracosanoïque	lignocérique	
	26	n-hexacosanoïque	cérotique	<i>cires des</i>
	28	n-octacosanoïque	montanique	<i>plantes</i>
	30	n-triacontanoïque	mélissique	<i>bactéries</i>
	32	n-dotriacontanoïque	lacéroïque	<i>insectes</i>

*Les AG naturels les plus abondants
Acide Palmitique (C16) et Acide Stéarique (C18)*

Tous les carbones de la chaîne aliphatique sont saturés en hydrogène

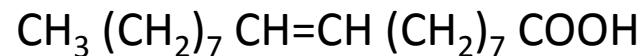
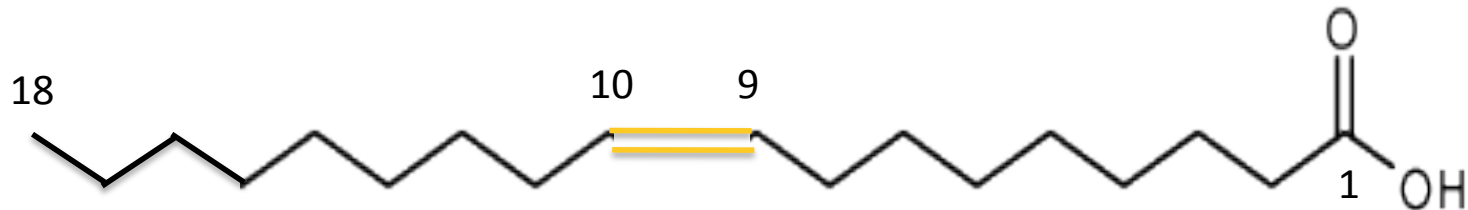
Absence de double liaison -CH=CH-



L'acide palmitique (C16) un acide gras SATURE

Certains carbones de la chaîne aliphatique ne sont pas saturés en hydrogène

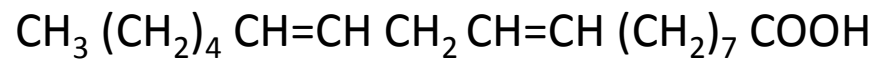
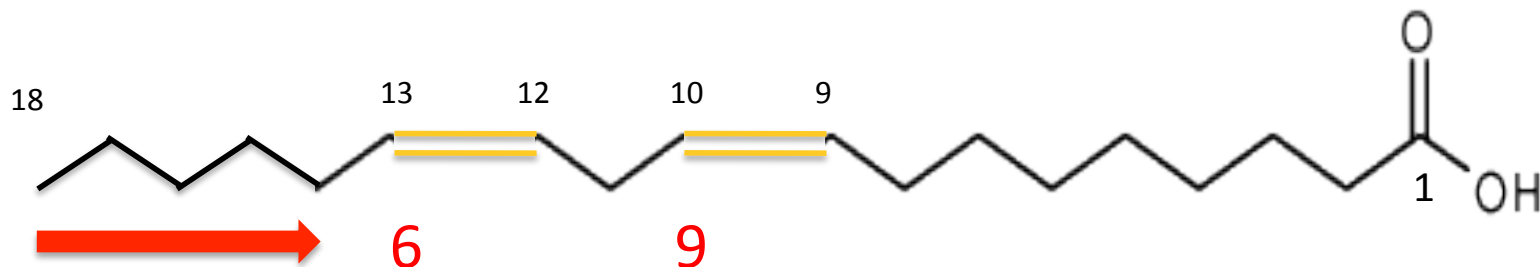
Présence de double liaison -CH=CH-



L'acide oléïque (C18) possède une double liaison en position 9 (ω_9)

C'est un ACIDE GRAS MONO-INSATURE

Présence de plusieurs doubles liaisons -CH=CH-

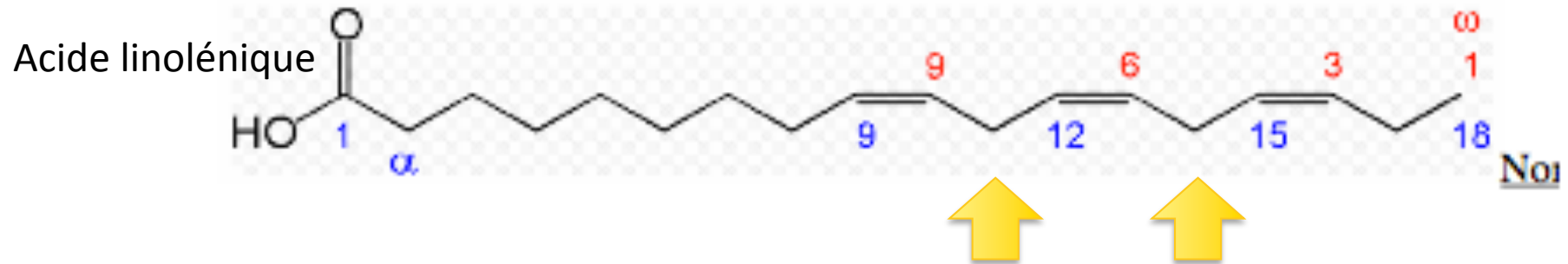


L'acide linoléique (C18) possède deux doubles liaisons en position 9 et 12

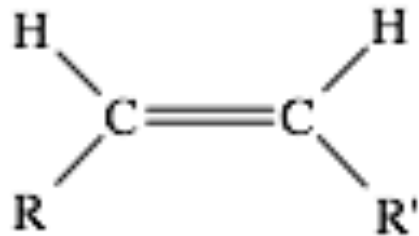
C'est un AG Polyinsaturé OMEGA 6 (ω_6)

Nbre de C en partant de l'extrémité de la chaîne aliphatique

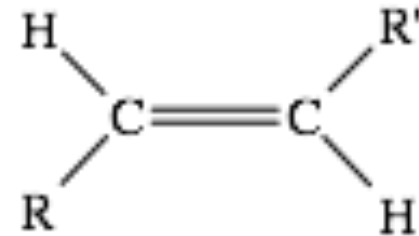
Configuration de la Double liaison



Toujours un **Méthyle** entre deux Liaisons doubles



Configuration *cis*



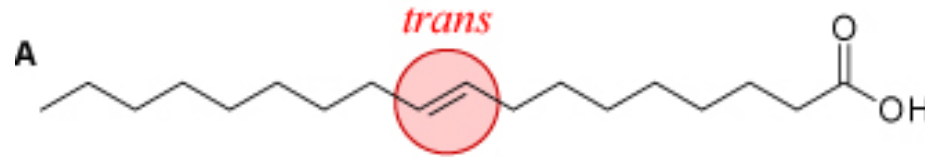
Configuration *trans*

Cas général des AG Naturels

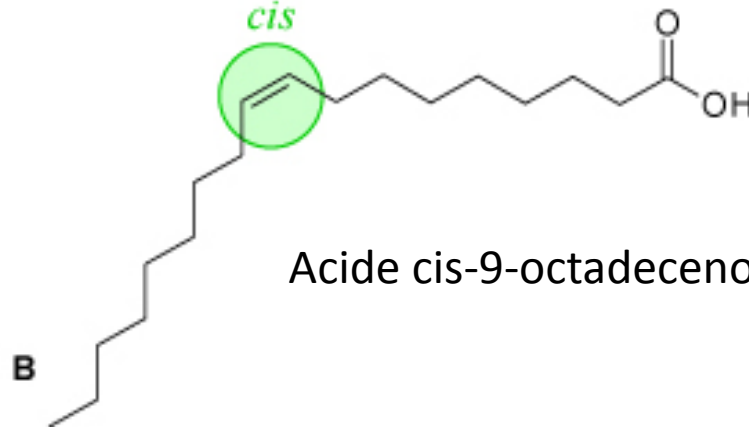
Cas naturels rares :
l'acide trans-vaccénique
(Bactéries du lumen des ruminants)

Alimentation industrielle produits
d'origine animale

Acide trans-9-octadécénoïque



acide oléique (ω 9)



Acide cis-9-octadécénoïque

Hydrogénation partielle des AG naturels
AG insaturés CIS => AG insaturés TRANS

Les Trans :

plus solide à température ambiante (augmentation de la température de fusion)
diminution du rancissement (limitation de l'oxydation)

nC	nom systématique	nom courant	symbole	série	
16	cis-9-hexadécénoïque	palmitoléique	C16: 1(9)	$\omega 7$	<i>très répandu</i>
18	cis-9-octadécénoïque	oléique	C18: 1(9)	$\omega 9$	<i>très répandu</i>
	cis-11- octadécénoïque	vaccénique	C18: 1(11)	$\omega 7$	<i>bactéries</i>
	cis, cis-9-12 octadécadiénoïque	linoléique	C18: 2(9, 12)	$\omega 6$	<i>graines</i>
	tout cis-9-12-15 octadécatriénoïque	linolénique	C18: 3(9, 12, 15)	$\omega 3$	<i>graines</i>
20	tout cis-5-8-11-14 icosatétraénoïque	arachidonique	C20: 4(5, 8, 11, 14)	$\omega 6$	<i>animaux</i>
	tout cis-5-8-11-14-17 icosapentaénoïque	EPA*	C20: 5(5, 8, 11, 14, 17)	$\omega 3$	<i>huiles de poissons</i>
24	cis-15-tétracosénoïque	nervonique	C24: 1(15)	$\omega 9$	<i>cerveau</i>

NOMENCLATURE DES AG

Acide palmitique (C16)

n-hexadécanoïque

Chaîne non branchée Nbre de carbone Chaîne saturée (an)

Acide linoléinique (C18)

Cis-9-12-15 octadécatriénoïque (ω3)

Configuration
et
position des C=C

Nbre de carbone

Chaîne insaturée (en)

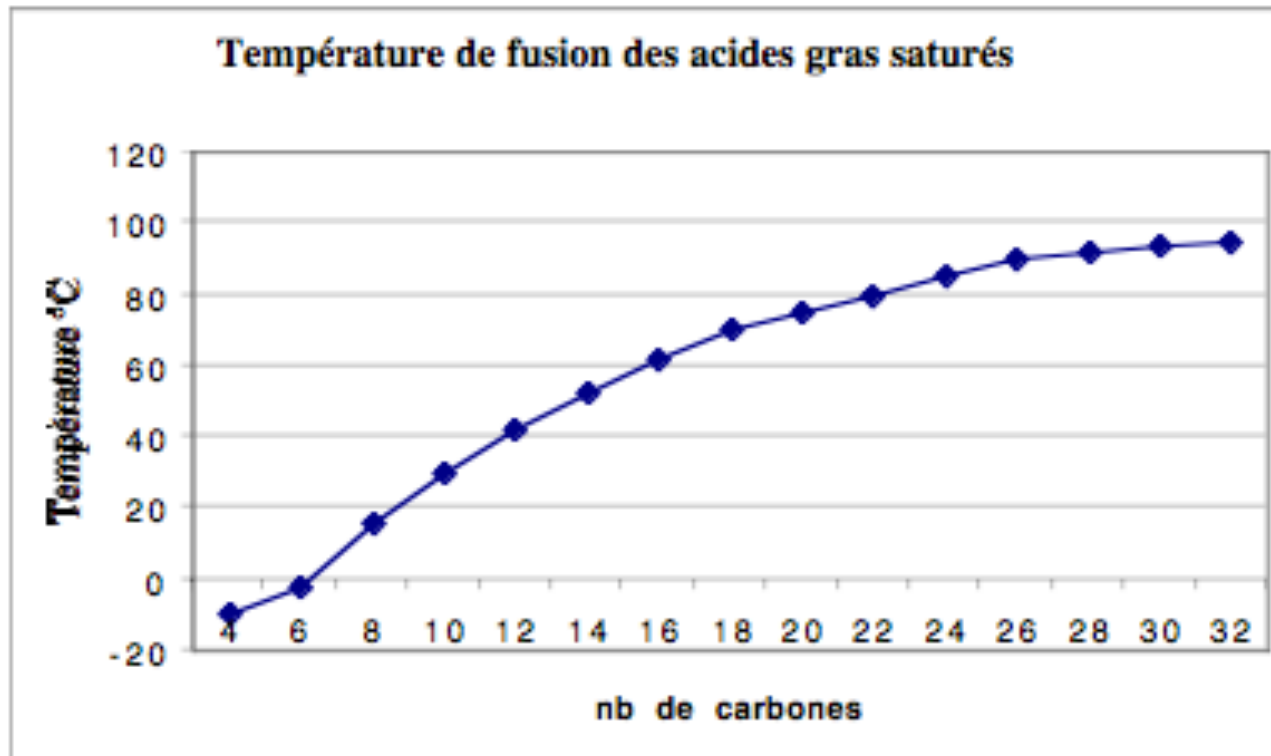
Nbre de C=C

Position
1^{er} C=C
(Chaîne aliphatique)

Propriétés physiques des AG

Etat de fusion (passage à l'état liquide)

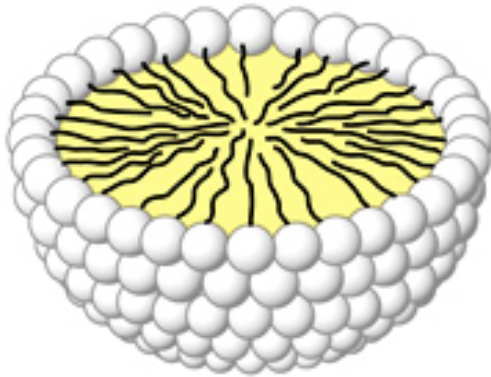
- * Longueur de la chaîne des acides gras saturés élève la température de fusion
- * La méthylation diminue la température de fusion



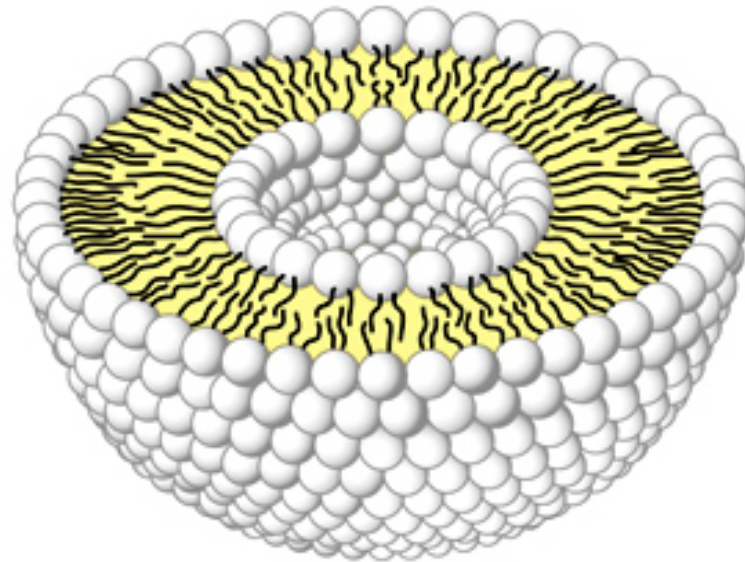
L'Etat physique des acides gras en fonction de la température a des conséquences physiologiques importantes pour les organismes vivants:

- * fluidité des membranes
- * dépôts des AG non liquides

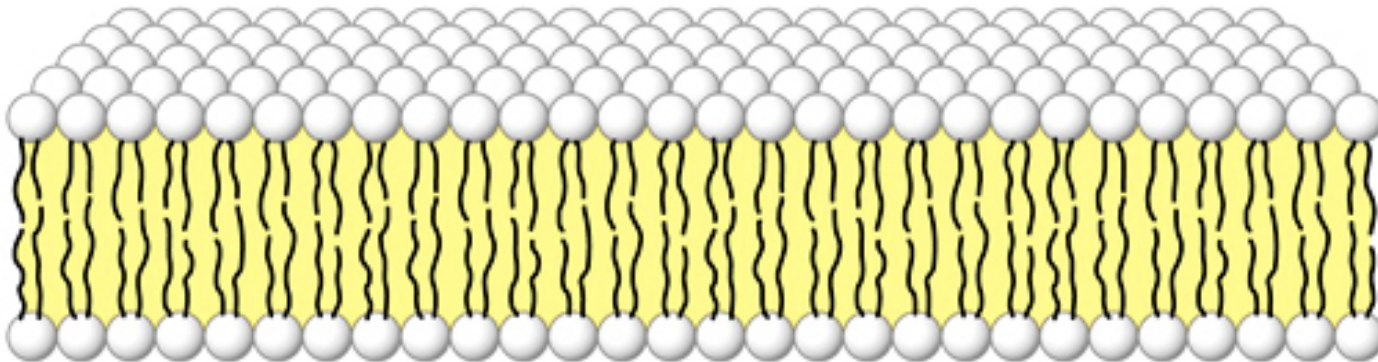
SOLUBILITE DES AG et ORGANISATION MOLECULAIRE



Micelle

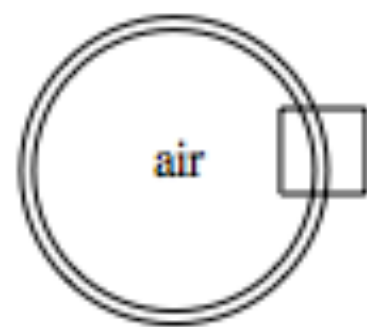


Liposome

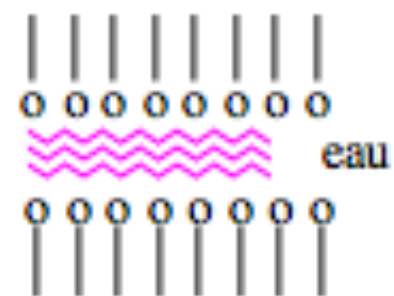


Bicouche de phospholipides

bulle
de
savon

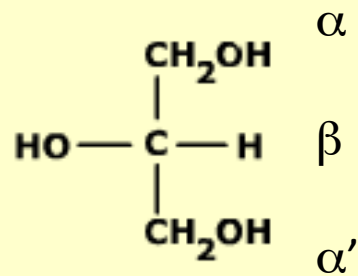


air



GLYCEROLIPIDES

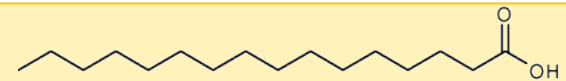
Glycérol



+

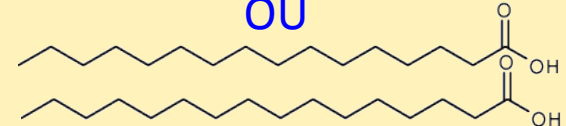
Acides gras

(1)



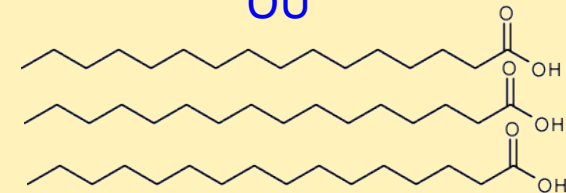
OU

(2)



OU

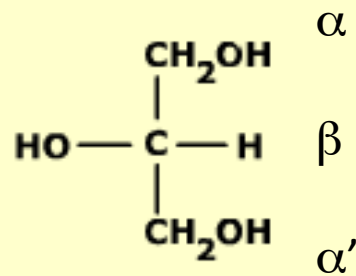
(3)



Mono (1) ou di (2) ou tri (3) glycérides

GLYCEROLIPIDES

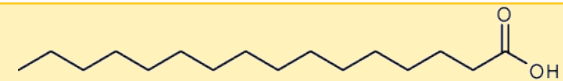
Glycérol



+

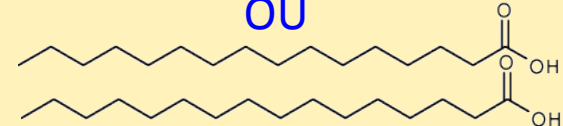
Acides gras

(1)



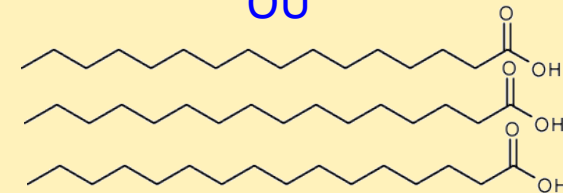
OU

(2)



OU

(3)



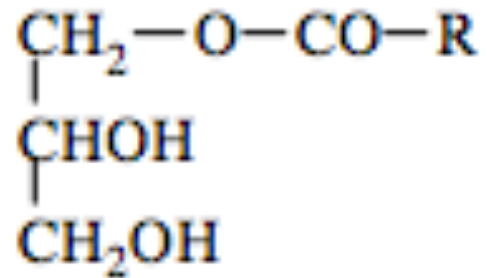
Mono (1) ou di (2) ou tri (3) glycérides

Liaison en position alpha, Beta ou alpha'

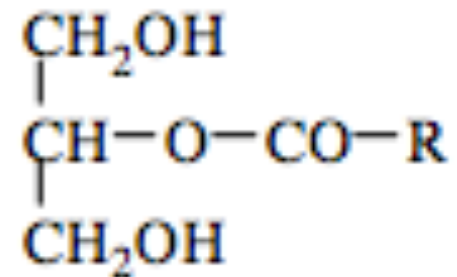
Homogène (même AG) ou mixte (AG différents)

Les Monoglycérides (monoacylglycérol)

Association en position alpha ou Beta



α -monoglycéride

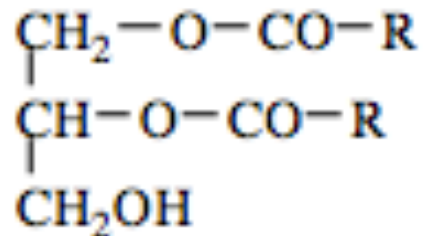


β -monoglycéride

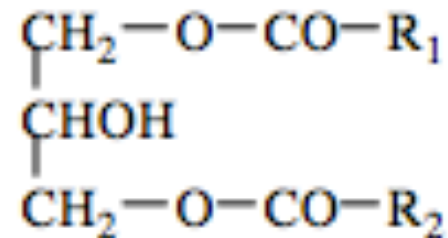
Les Diglycérides (diacylglycérols)

Association en position alpha, Beta ou alpha'

Homogène (même AG) ou mixte (AG différents)



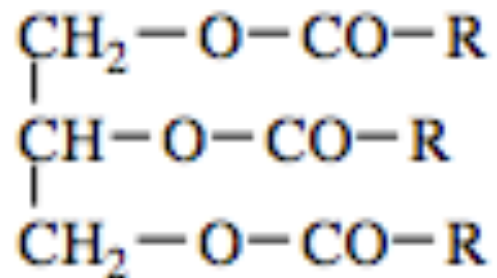
$\alpha\beta$ -diglycéride
(homogène)



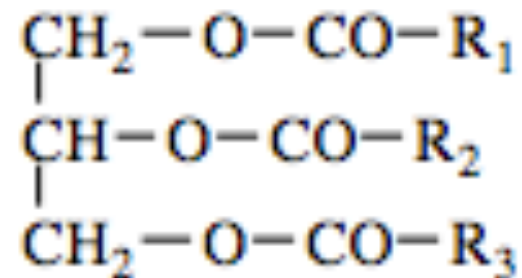
$\alpha\alpha'$ -diglycéride
(mixte)

Les Triglycérides (triacylglycérol)

Homogène (même AG) ou mixte (AG différents)



triglycéride
(homogène)



triglycéride
(mixte)

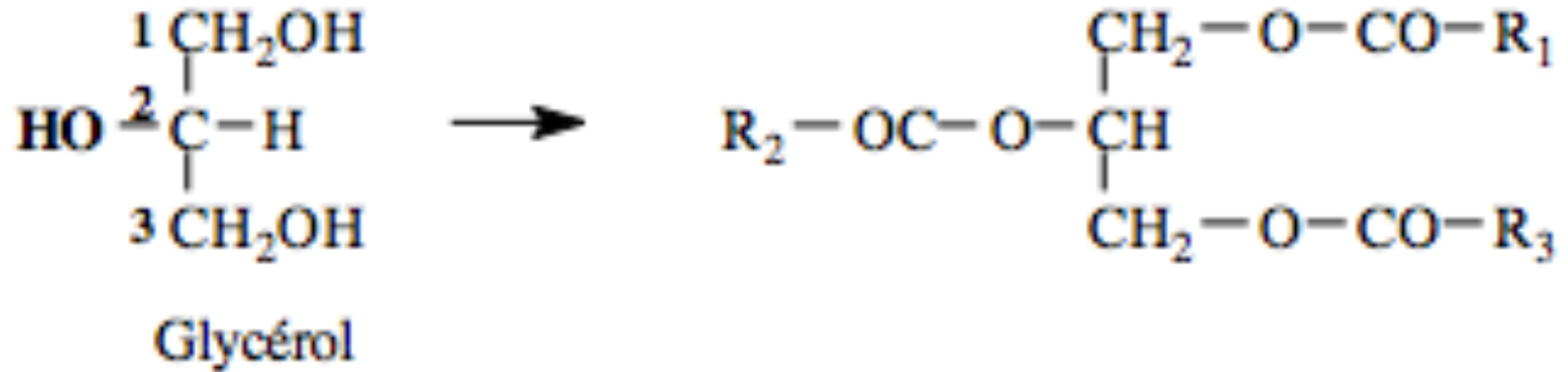
Propriétés Physiques et physicochimiques

- * Caractère complètement apolaire et totalement insoluble dans l'eau (perte des groupes hydroxyles et carboxyles dans les liaisons esters -CO-O-)
- * Hydrolyse chimique par traitement acide : libération des AG et du Glycérol
- * Hydrolyse enzymatique par des lipases : libération de DG assimilables à partir de TG

Rôles biologiques

- Réserve énergétique à long terme
 - graines des plantes oléagineuses, tissus adipeux des mammifères
 - stockage sous forme compacte et sans eau et catabolisme par oxydation
- Isolant Thermique
 - Tissu adipeux sous-cutané

Nomenclature



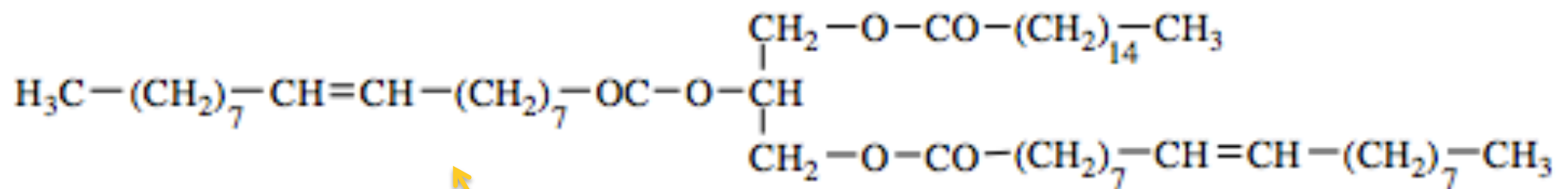
Numérotation
Stéréospécifique des
carbones du glycérol

sn

Groupements acyles précédés de leurs positions
sur les carbones du glycérol

1-R1-2-R2-3-R3

16 carbones saturés
n hexadécanoïque = acide Palmitique

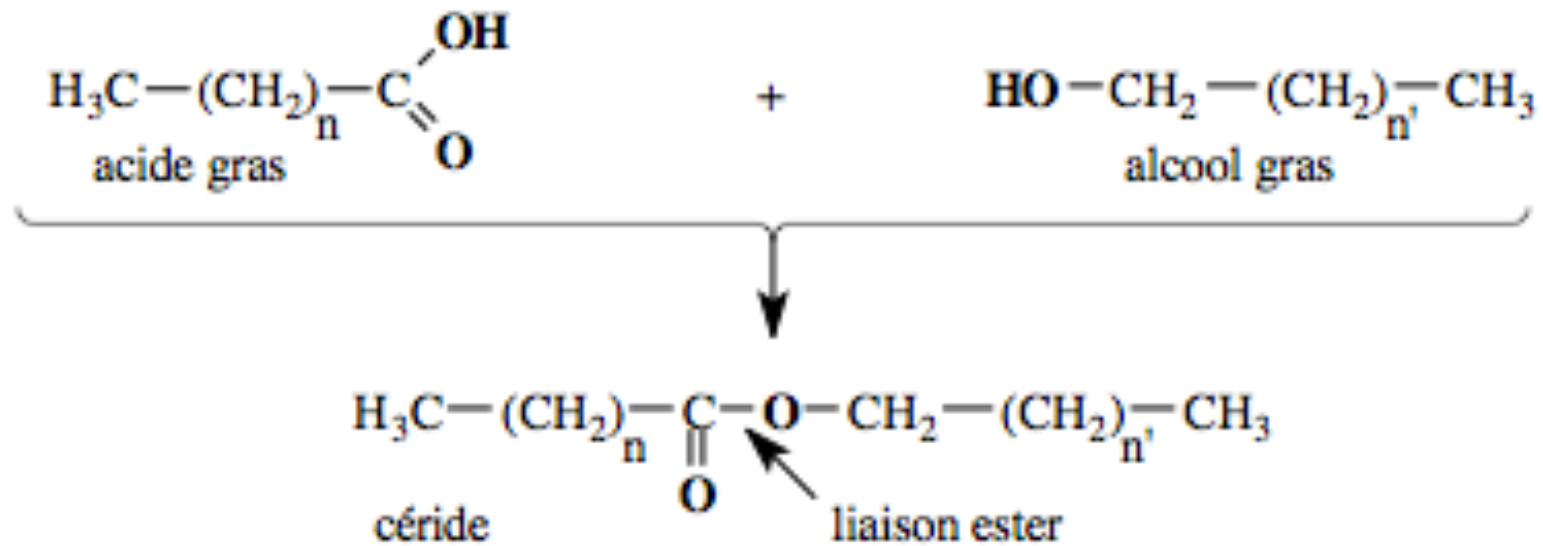


18 Carbones avec 1 double liaison en position 9 (C18: 1(9) ω_9)
cis-9 octadécenoïque = acide oléique

1-palmityl-2,3-dioleoyl-sn-Glycérol

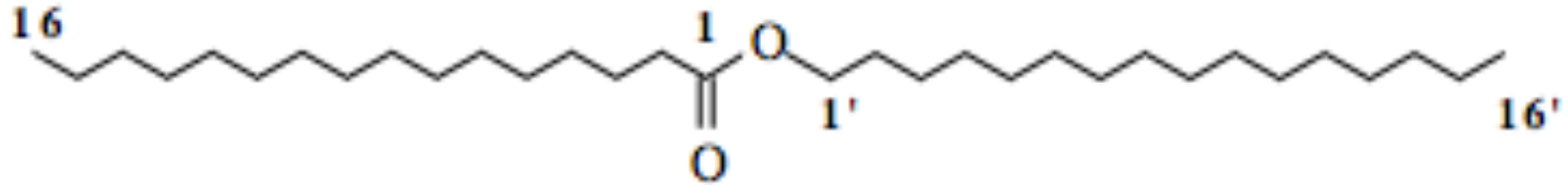
CERIDES

Principaux constituants des cires animales et bactériennes



Longueur de 14 à 30 carbones

Longueur de 16 à 36 carbones



Palmitate de cétyle

Cire d'abeille riche en palmitate de céryle (1-hexaicosanol : 26 carbones)
et en myricyle (30 carbones)

Propriétés physicochimiques

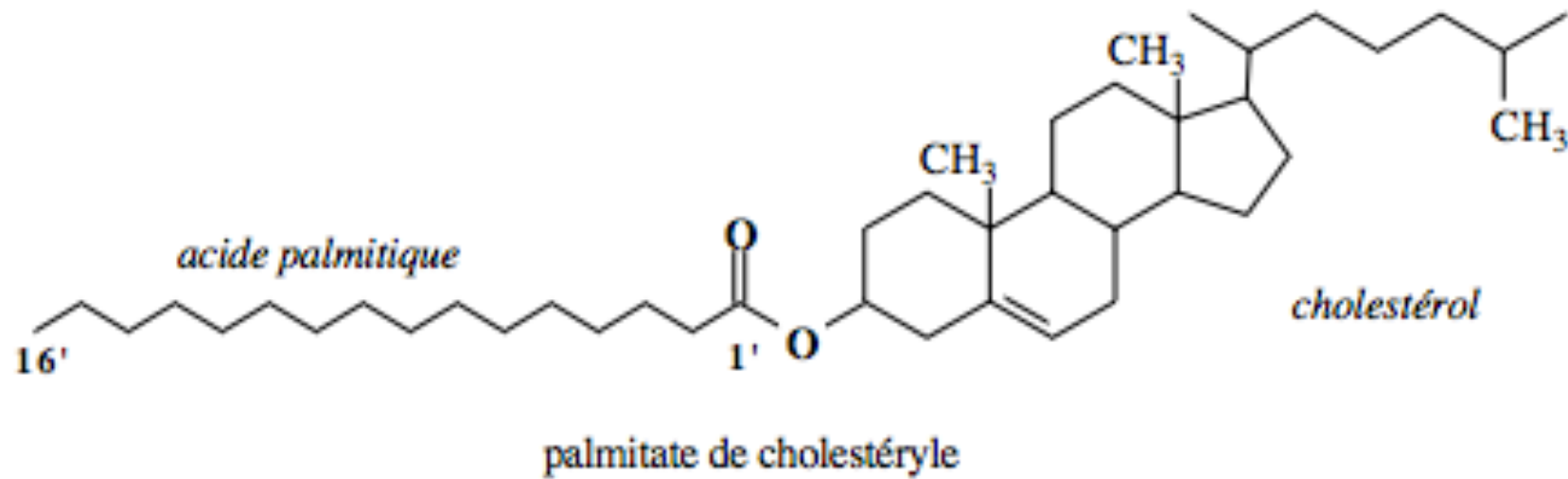
- Solides à température ambiante (Température de fusion très élevée : 60° à 100°C)
- Très forte insolubilité dans l'eau (solubles à chaud dans des solvants organiques)
- Chimiquement inerte (résistance aux acides)

Propriétés biologiques

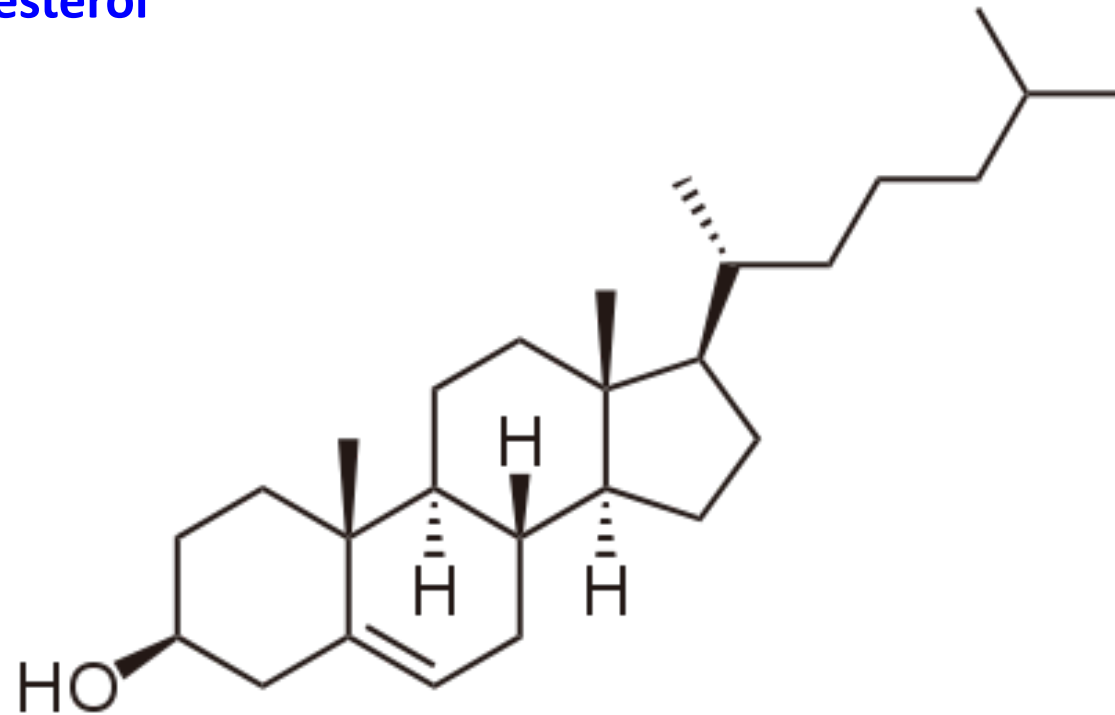
- Revêtements de protection des organismes vivants
 - enduits imperméabilisants des oiseaux
 - cuticules des feuilles brillantes (houx, palmier...)
 - pellicules de fruits
- Très forte insolubilité dans l'eau (solubles à chaud dans des solvants organiques)
- Chimiquement inerte (résistance aux acides)

LES STERIDES

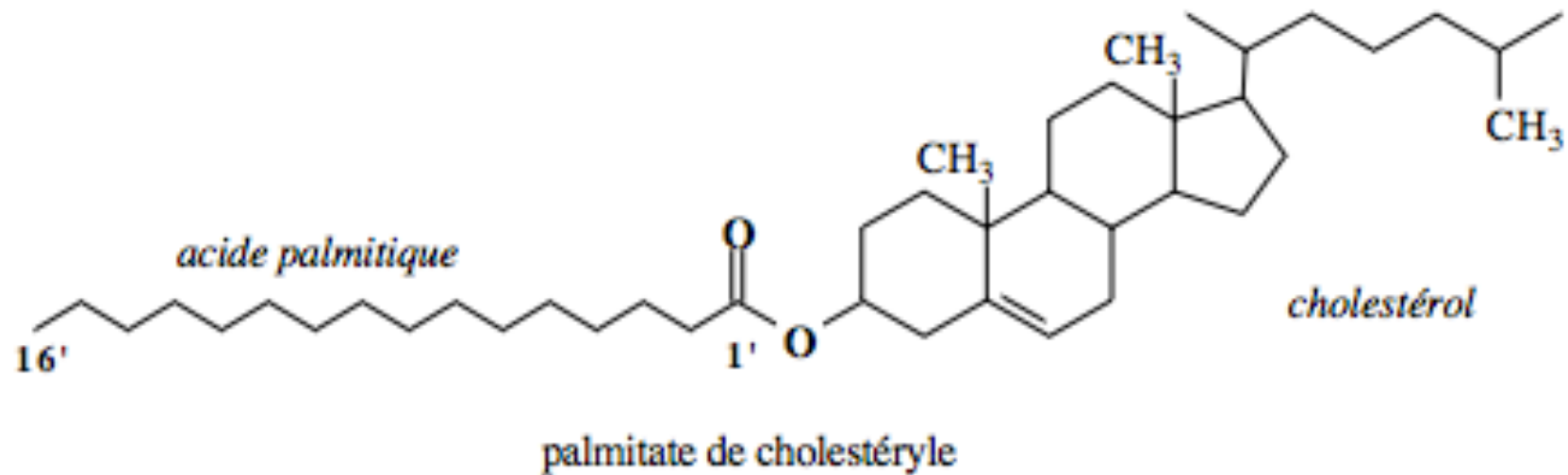
Estérification d'acides gras par des stérols



Le Cholestérol



- Principal stérol d'origine animale des structures membranaires
- Précurseur de nombreuses substances stéroïdes, hormones sexuelles et corticosurréaliennes
- Dépourvu d'acides gras mais qui possèdent la même propriété physiques d'insolubilité => MOLECULE à CARACTERE LIPIDIQUE



Des exemples:

- l'ergostérol présent dans l'ergot du seigle (champignon) précurseur de la vitD2
- Lanostérol et agnostérol présent dans la graisse de la laine de mouton
- stigmastérol présent dans les plantes
- fucostérol présent dans les algues

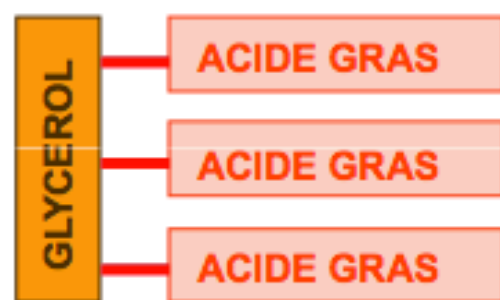
LES LIPIDES COMPLEXES ou hétérolipides

association avec des groupes phosphates, sulfate ou glucidique

Glycérophospholipides

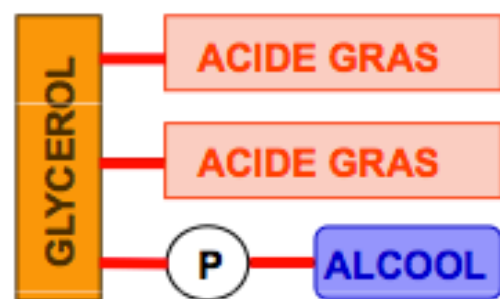
Glycéroglycolipides

Sphingolipides et sphingophospholipides

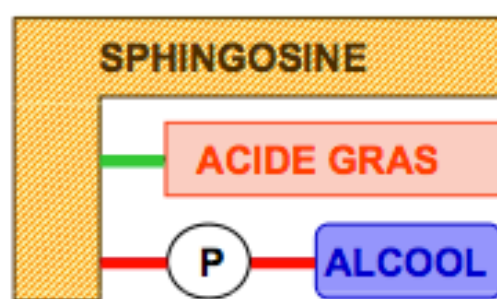


TRIGLYCERIDES

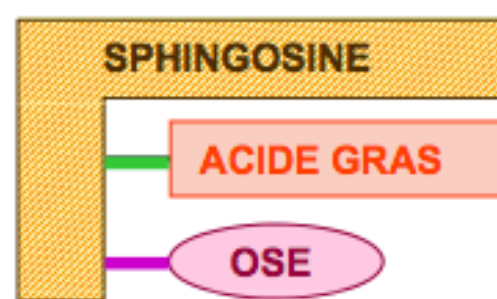
- LIAISON ESTER
- LIAISON AMIDE
- LIAISON OSIDIQUE



GLYCEROPHOSPHO
LIPIDES

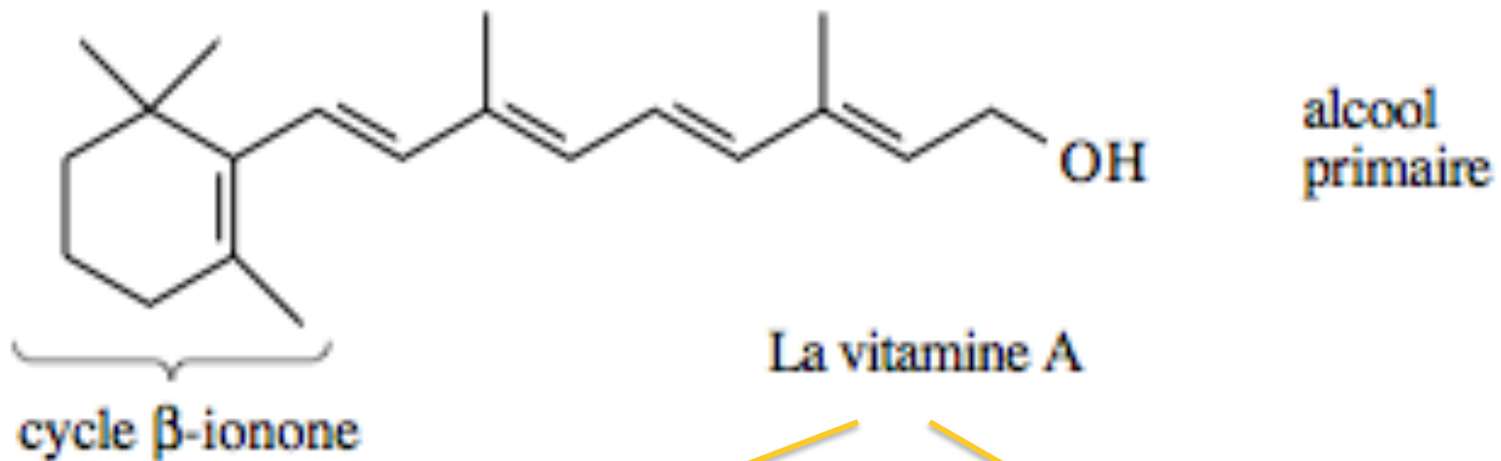


SPHINGOPHOSPHO
LIPIDES



OSIDO (ou GLYCO)
LIPIDES

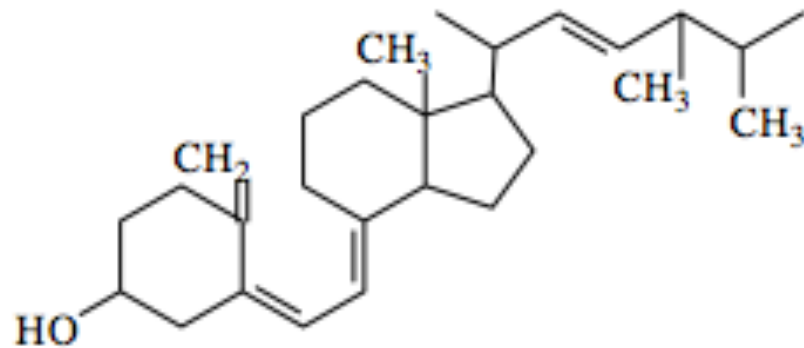
LES COMPOSES à CARACTERE LIPIDIQUE



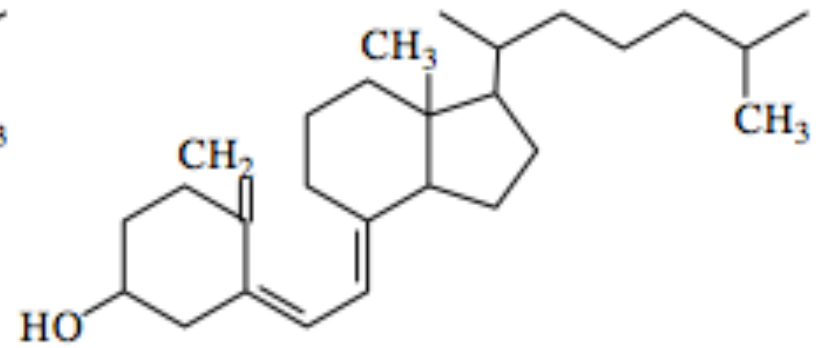
Acide rétinoïque
(oxydation de l'alcool en acide)
Facteur de croissance
et de différenciation cellulaire

Rétinal
(fonction aldéhyde en place de l'alcool)
Composé de la rétine

Les Pré-vitamines liposolubles D



ergocalciférol
vitamine D₂



cholécalférol
vitamine D₃

Métabolisme phosphocalcique

Principales voies d'utilisation
des graisses alimentaires

LIPIDES ALIMENTAIRES

STOCKAGE

Triglycérides (100 -150 g/j)
Phospholipides (2 – 10 g/j)
Cholestérol (0,2 – 0,8g/j)

LIPIDES CELLULAIRES

Acides gras

O₂

ENERGIE

CO₂ , H₂O

Acides gras
Phospholipides
Cholestérol

STRUCTURE

Membranes
cellulaires
Fluidité

Acides gras
Phospholipides

FONCTIONS

Eicosanoïdes
Transmission
des signaux
Expression
des gènes